

EP 44629 (3)



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 16 348 C 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 10 B 1/04
H 01 J 49/00
G 01 N 1/28
F 27 B 17/02

②1 Aktenzeichen: 198 16 348.7-24
②2 Anmeldetag: 2. 4. 98
④3 Offenlegungstag: -
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 8. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 **Patentinhaber:**
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle
GmbH, 04318 Leipzig, DE

⑦4 **Vertreter:**
Patentanwälte Gulde Hengelhaupt Ziebig, 10785
Berlin

⑦2 **Erfinder:**
Gehre, Matthias, Dipl.-Phys., 04159 Leipzig, DE;
Kornexl, Babara E., Dr.rer.nat., 85748 Garching, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 04 19 167 A1
= US 53 14 827
Werner, R.A. et al.: On-line Determination of
d¹⁸O Values of Organic Substances. In: Analytica
Chimica Acta 319 (1996) S.159-164;
Koziet, J.: ... Journal of Mass Spectrometry Vol.32
(1997) S.103-108;

- ⑤4 **Pyrolysereaktor zur Pyrolyse organischer und anorganischer Proben, Elementaranalysator enthaltend diesen Pyrolysereaktor und Verfahren zur massenspektrometrischen on-line Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung organischer und anorganischer Proben**
- ⑤1 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektrometrischen on-line Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung einer Probe, mit dem die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowohl organischer als auch anorganischer Proben in kürzester Zeit genau und richtig bestimmt werden können. Gegenstand ist auch ein neuer Pyrolysereaktor und ein Elementaranalysator enthaltend diesen Pyrolysereaktor.

DE 198 16 348 C 1

DE 198 16 348 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektrometrischen on-line Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung einer Probe, mit dem die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowohl organischer als auch anorganischer Proben in kürzester Zeit genau und richtig bestimmt werden können. Gegenstand ist auch ein neuer Pyrolysereaktor und ein Elementaranalysator enthaltend diesen Pyrolysereaktor.

Die Bestimmung des Sauerstoffisotopenverhältnisses $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in einer beliebigen organischen oder anorganischen Probe ist in der Geologie, Hydrologie, Anthropologie, Ökologie, Lebensmittelchemie oder Medizin von Bedeutung. Aus Effektivitätsgründen ist es hierbei wünschenswert, derartige Bestimmungen möglichst on-line durchzuführen.

Aus der neueren Literatur sind on-line-Messungen bekannt, die nach Pyrolyse der organischen Probe bei 1080–1300°C und unter Ausnutzung des Kohlenmonoxides als Meßgas eine Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mittels eines Isotopenverhältnismassenspektrometers (IRMS) erlauben.

So beschreiben Werner R. A. et al. in "Analytica Chimica Acta" 319 (1996), Seiten 159–164 ein entsprechendes Verfahren, bei dem ein Pyrolyseofen, der zur Hälfte mit Glaskohlenstoff gefüllt ist und ein Platinnetz als Katalysator beinhaltet, verwendet wird und die Pyrolyse bei 1080°C durchgeführt wird. Koziel J. beschreibt in "Journal of mass spectrometry", Vol. 32 (1997), Seiten 103–108 eine vom Prinzip her analoge Methode, wobei zur möglichst vollständigen Umwandlung des CO_2 in CO eine Pyrolysetemperatur von 1300°C angewendet wird. Das verwendete Pyrolysesystem (Fig. 1) ist allerdings von der Bauart her aufwendig.

Beide dargestellte Methoden des Standes der Technik betreffen die on-line-Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte organischer Substanzen wie z. B. Cellulose, Zucker, Vanillinextrakte. Eine genaue und richtige $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung anorganischer Substanzen, wie z. B. Nitrate und Sulfate, ist mit den beschriebenen Verfahren jedoch nicht möglich. Zur Bestimmung anorganischer Proben werden gegenwärtig nach wie vor zeitaufwendige off-line Verfahren angewendet.

In EP 0 419 167 (entspricht auch US 5,314,827) wird ein on-line massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung mindestens eines der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in einer Probe beschrieben, bei dem ebenfalls die Probe vor der MS-Bestimmung in einem katalytischen Reaktor, der elementaren Kohlenstoff und eine Platin/Rhodium-Legierung als Katalysator enthält, pyrolysiert wird, wobei die Pyrolysetemperatur bis zu 1.200°C beträgt. Auch diese Methode erlaubt keine genaue und richtige Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff in einer anorganischen Probe.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}$) einer Probe mit on-line Kopplung von Pyrolysereaktor und Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) bereitzustellen, mit dem sowohl organische als auch anorganische Proben gleichermaßen genau und richtig in kurzer Zeit bestimmt werden können und das die Messung kleinster Probenmengen von festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen erlaubt.

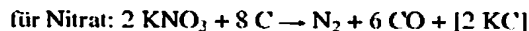
Aufgabe der Erfindung war es außerdem, einen an das IRMS on-line koppelbaren Pyrolysereaktor zur Umwandlung organischer und anorganischer Proben zu entwickeln, der möglichst kommerziell erhältliche Bauteile umfaßt, einfach aufgebaut, einfach zu handhaben und schnell meßbereit ist sowie eine hohe Meßgenauigkeit aufweist.

Es wurde gefunden, daß eine genaue und richtige Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowohl von organischen als auch von anorganischen Proben mit Kohlenmonoxid als Meßgas, das

on-line in das IRMS überführt wird, dann möglich ist, wenn die Pyrolysetemperatur höher als 1300°C gewählt wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt beträgt die Temperatur zwischen 1350–1550°C, ganz besonders bevorzugt 1400°C. Helium dient als Trägergas zum Transport der Pyrolyseprodukte in das IRMS und als Schutzgas. Als Kohlenstoffquelle kann Graphit, Spektalkohle oder Glassy C eingesetzt werden. Als Katalysator wird Nickel oder eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen Graphitpulver und Nickelpulver als Katalysator zur Anwendung.

Für anorganische Proben wie z. B. Nitrat und Sulfat wird angenommen, daß die Pyrolyse gemäß der folgenden Gleichungen abläuft:



Da aller Sauerstoff aus dem Nitrat oder Sulfat zu CO umgewandelt wird, ist anzunehmen, daß die Alkali- und Erdalkalimetallkationen als Karbide im Pyrolyserohr zurückbleiben. Der Sulfat-Schwefel wird in elementarer Form auf der Oberfläche der Silberkapseln gefunden, die als Probenbehälter zum Transport der Probe vom Autosampler in den Pyrolyseofen dienen.

Bei dem erfindungsgemäßen Bestimmungsverfahren der Pyrolysereaktor in üblicher Art und Weise über eine Gaschromatographiesäule mit dem IRMS verbunden. Die Gaschromatographiesäule ist temperiert (vorzugsweise bei ca. 70°C) und dient der Trennung des CO vom Stickstoff und/oder Wasserstoff. Gegebenenfalls kann vor die Gaschromatographiesäule eine Falle geschaltet werden, weitere störende Pyrolyseprodukte (z. B. HCN) abzufallen zu lassen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die festen oder flüssigen Proben in Silber- oder Zinnkapseln eingeschlagen und vom Autosampler gemäß dem eingestellten Zeitprogramm in regelmäßigen Abständen in den Pyrolyseofen abgegeben. Außerdem können flüssige und gasförmige Proben durch ein Septum injiziert werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch ein neuer Pyrolysereaktor 1 zur Pyrolyse der Proben unter Erzeugung von CO als Meßgas, der bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden kann, und ein diesen Pyrolysereaktor 1 und eine Gaschromatographiesäule 10 umfassender Elementaranalysator 12. In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Elementaranalysator 12 zwei Ventilatoren 9a und 9b beinhalten, die zur Kühlung der Verschraubungen des Pyrolysereaktors 1 mit dem Elementaranalysator 12 dienen. Gegebenenfalls beinhaltet der Elementaranalysator eine Falle 11, die nach dem Pyrolysereaktor und vor der Gaschromatographiesäule angeordnet ist.

Der Pyrolysereaktor ist wie in den Ansprüchen angegeben ausgestaltet. Eine bevorzugte Ausführungsform ist in Fig. 1 dargestellt. Die dargestellte Variante beinhaltet neben der Kohlenstoff-Katalysatorschicht 6 Glaskohlenstoffplatt 7, der bei den hohen erfindungsgemäßen Temperaturen als zusätzliche Kohlenstoffquelle für die Pyrolyse anorganischer Proben, wie z. B. Nitrate, dient.

Der Aufbau des erfindungsgemäßen Elementaranalysators mit Kopplung an das IRMS ist in Fig. 2 dargestellt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Pyrolysereaktors beträgt der äußere Durchmesser des äußeren Rohres 17 mm, der innere Durchmesser 14 mm, die Länge 470 mm. Entsprechend hat das innere Glaskohlenstoffrohr 3

einen äußeren Durchmesser von 12 mm, einen inneren Durchmesser von 7 mm und eine Länge von 380 mm. Diese Teile sind kommerziell verfügbar. Lediglich die passenden Trichter 5a und 5b sind gegenwärtig nicht am Markt erhältlich und müssen angefertigt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und dem erfindungsgemäßen Pyrolysereaktor lassen sich sehr kleine Probenmengen (10–100 µg [0]) organischer oder anorganischer Proben natürlichen oder synthetischen Ursprungs wie z. B. Zucker, Cellulose, Pflanzenmaterial, Aminosäuren, Koffein, 10 Vanillin, Molke, Sulfate (z. B. BaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Nitrate (z. B. KNO_3 , AgNO_3), Carbonate (z. B. CaCO_3 , BaCO_3), Phosphate (z. B. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) innerhalb von 13 Minuten analysieren. Neben den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten können die Kohlenstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{13}\text{C}$) organischer Substanzen und die Stickstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{15}\text{N}$) anorganischer Substanzen im selben Probendurchlauf bestimmt werden. Die Standardabweichung ist üblicherweise besser als 0,5‰. Die Richtigkeit der Methode wurde durch Vergleich mit internationalen Referenzmaterialien bestätigt 20 (IAEA-N-1-3: Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat; IAEA-CO-1: Calciumcarbonat; IAEA-C-3: Cellulose; IAEA-C-6: Rohrzucker; NBS-127: Bariumsulfat; NBS-18-19: Calciumcarbonat).

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Durchführung des erfindungsgemäßen Pyrolyseverfahrens mit dem erfindungsgemäßen Pyrolysereaktor

Die getrockneten und homogenisierten Proben (ca. 10–100 µg [0]) werden in Silberkapseln eingewogen. Die Silberkapseln werden in den Autosampler des Elementaranalysators gelegt. Von dort fallen die Proben einzeln in den Pyrolysereaktor, wo in der heißen Zone die Silberkapsel 35 schmilzt und die Probe zersetzt wird. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden mit dem Trägergas durch eine Ascarit-Falle und Gaschromatographiesäule zum open-split-Modul transportiert. Von dort gelangt ein Teil des Trägergasstroms mit den Pyrolyseprodukten in das Isotopenverhältnis-Massenspektrometer, wo die Ionenströme der Massen m/e 28–30 bestimmt und mit denen eines geeichten Referenzgases verglichen werden. 45

Bisher konnten anorganische Proben nicht mit on-line Techniken analysiert werden. So führten Verfahren des Standes der Technik bei einer Pyrolysetemperatur von beispielsweise 1080°C zu einem starken Verschmieren des CO -Peaks (vgl. Fig. 3a, 1,5 mg einer BaSO_4 -Probe) und zu einer unvollständigen Umsetzung. Erst bei einer erfindungsgemäßen Pyrolysetemperatur von > 1300°C werden schmale Peaks (Fig. 3b, 320 µg BaSO_4 -Probe) und richtige und reproduzierbare δ -Werte erhalten. In Fig. 3 ist auch die bevorzugte Zeitprogrammierung des Probendurchlaufes dargestellt. 55

Bezugszeichenliste

- 1 Pyrolysereaktor
- 2 äußeres keramisches Rohr
- 3 inneres Rohr aus Glaskohlenstoff
- 4 Heizvorrichtung
- 5a oberer Trichter
- 5b unterer Trichter
- 6 horizontale Kohlenstoff- und Katalysatorschicht
- 7 Glaskohlenstoffsplitt
- 8 gasdurchlässige Sperrschicht

- 9a oberer Ventilator
- 9b unterer Ventilator
- 10 Gaschromatographiesäule
- 11 Falle
- 12 Elementaranalysator

Patentansprüche

1. Pyrolysereaktor (1) zur Pyrolyse organischer und anorganischer Proben bestehend aus einem äußeren keramischen Rohr (2), einem darin befindlichen inneren Rohr aus Glaskohlenstoff (3), das Kohlenstoff für die Pyrolyse beinhaltet, und einer Heizvorrichtung (4), die das äußere Rohr (2) umgibt, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) das innere Glaskohlenstoffrohr (3) durch einen oberen Trichter aus hitzebeständigem Material (5a) und einem unteren Trichter aus hitzebeständigem Material (5b) so innerhalb des äußeren Keramikrohres (2) zentriert ist, daß das innere Rohr (3) weder mit der Atmosphäre noch mit dem äußeren Rohr (2) Kontakt hat und die Trichter (5a) und (5b) mit der oberen und der unteren Kante des äußeren Rohres (2) abschließen,
- b) auf ungefähr der halben Länge des inneren Rohres (3) eine horizontale Schicht aus reaktivem Kohlenstoff und einem Katalysator (6) eingebracht ist und
- c) die das äußere Rohr (2) umgebende Heizvorrichtung (4) so ausgestaltet ist, daß im inneren Rohr (3) in Höhe der Kohlenstoff- und Katalysatorschicht (6) Temperaturen zwischen 1300–1600°C erzeugt werden.

2. Pyrolysereaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das innere Rohr (3) zur Hälfte mit Glaskohlenstoffsplitt (7) gefüllt ist, der durch eine am unteren Ausgang des inneren Rohres (3) befindliche gasdurchlässige Sperrschicht (8) aus einem temperaturbeständigen Material, vorzugsweise aus Quarzwolle, gehalten wird.

3. Pyrolysereaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trichter (5a) und (5b) aus Quarzglas sind.

4. Pyrolysereaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das äußere keramische Rohr (2) aus Al_2O_3 ist.

5. Elementaranalysator (12) zur on-line Kopplung mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer bestehend aus einem Pyrolysereaktor (1) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, der in üblicher Weise mit einer Gaschromatographiesäule (10) zur Trennung von Kohlenmonoxid und Stickstoff und/oder Kohlenmonoxid und Wasserstoff verbunden ist.

6. Elementaranalysator (12) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er einen im Bereich des oberen Endes des Pyrolysereaktors (1) angeordneten Ventilator (9a) und einen im Bereich des unteren Endes des Pyrolysereaktors (1) angeordneten Ventilator (9b) umfaßt.

7. Elementaranalysator nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Pyrolysereaktor (1) und Gaschromatographiesäule (10) eine Falle (11) zur Entfernung möglicher störender Pyrolyse Nebenprodukte geschaltet ist.

8. Verfahren zur massenspektrometrischen on-line Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung organischer und anorganischer Proben durch an sich übliche Kopplung eines Pyrolysereaktors über eine Gas-

chromatographiesäule an ein IRMS, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe in dem Pyrolysereaktor bei 1300– 1600°C in Gegenwart von Kohlenstoff und einem Katalysator vollständig zu Kohlenmonoxid, das als Meßgas dient, sowie zu Stickstoff und Wasserstoff umgesetzt wird, die gasförmigen Pyrolyseprodukte in üblicher Weise mittels eines Heliumgasstromes in die Gaschromatographiesäule, in der die Trennung des Kohlenmonoxids vom Stickstoff und vom Wasserstoff erfolgt, geleitet werden, die getrennten Pyrolyseprodukte durch den Heliumgasstrom in das IRMS gelangen und dort in üblicher Art und Weise die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und daraus das Sauerstoffisotopenverhältnis bestimmt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei ca. 1400°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Nickel oder Platin eingesetzt wird.

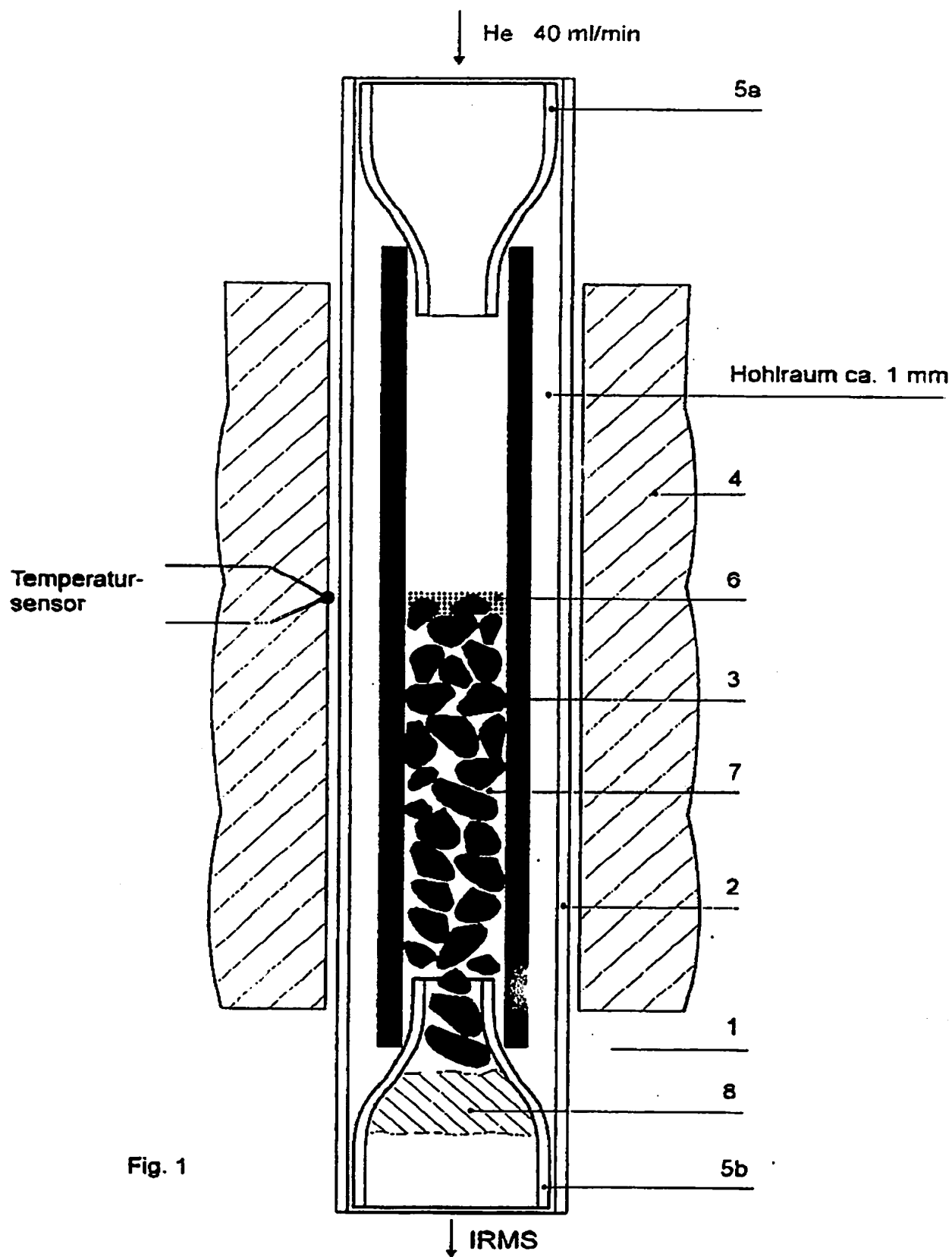
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für Stickstoff-enthaltende anorganische Proben neben den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auch die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im gleichen Probendurchlauf gemessen werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für organische Proben neben den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im gleichen Probendurchlauf gemessen werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung des Verfahrens ein Elementaranalysator (12) gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, der einen Pyrolysereaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 beinhaltet, eingesetzt wird.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



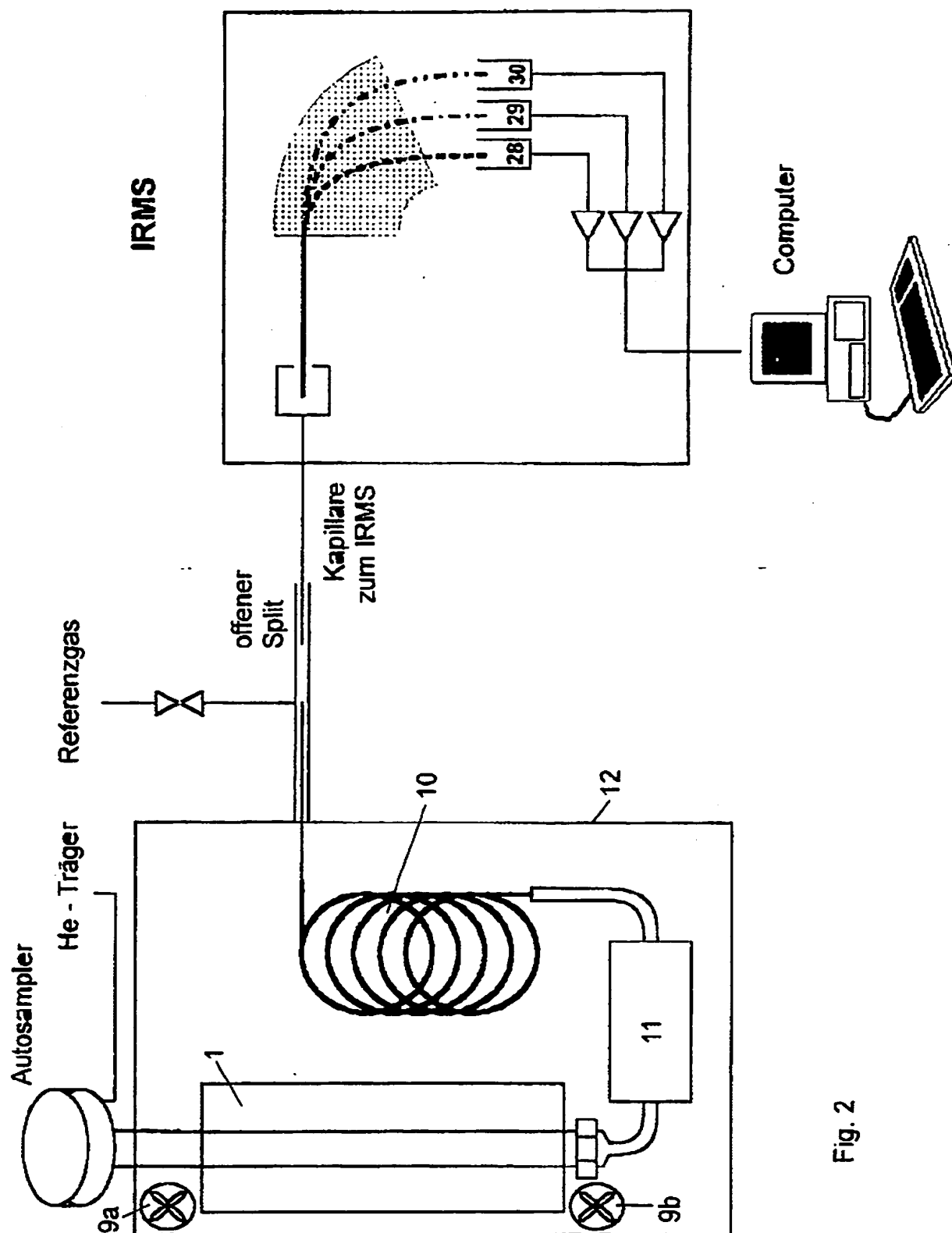


Fig. 2

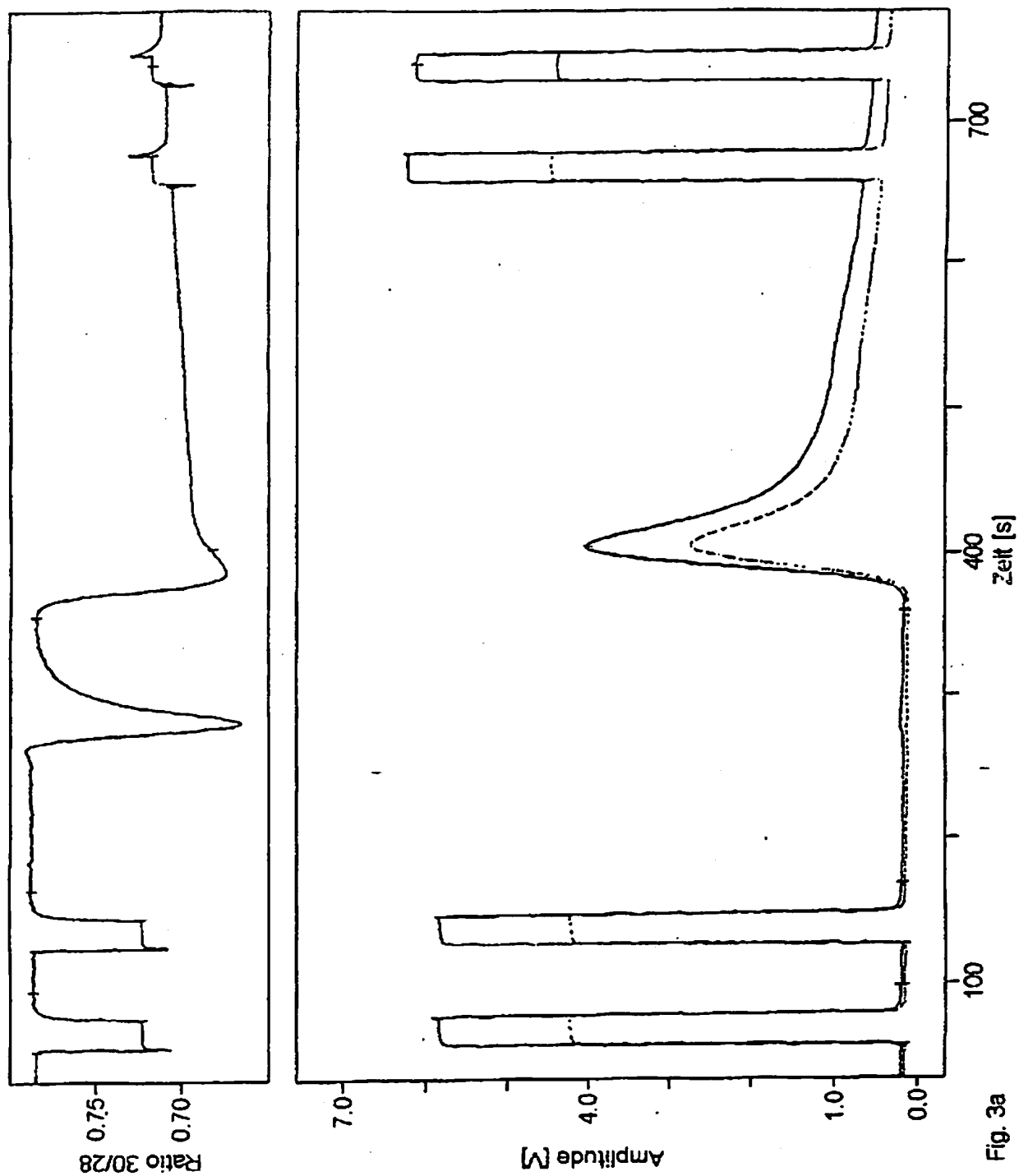


Fig. 3a

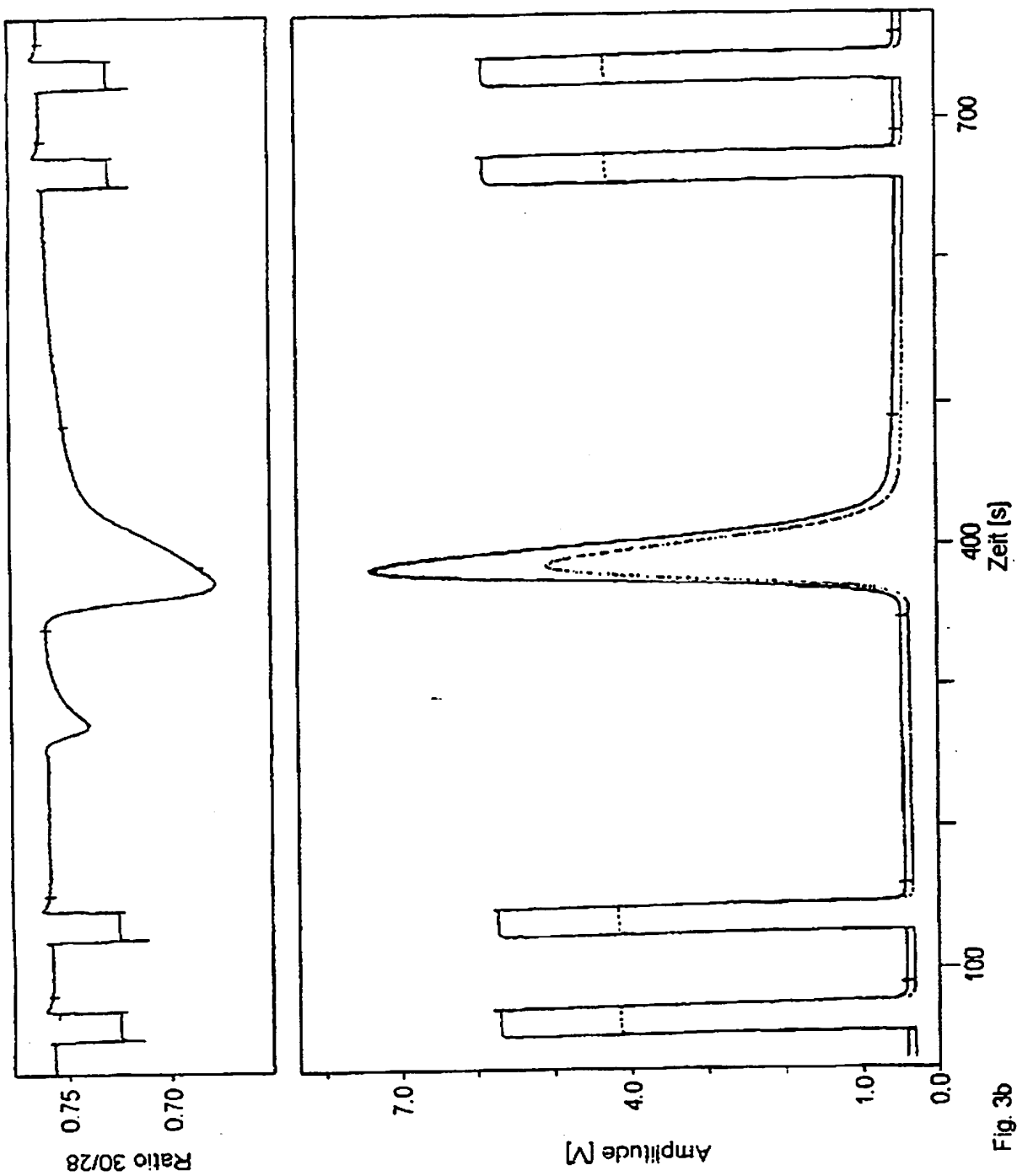


Fig. 3b

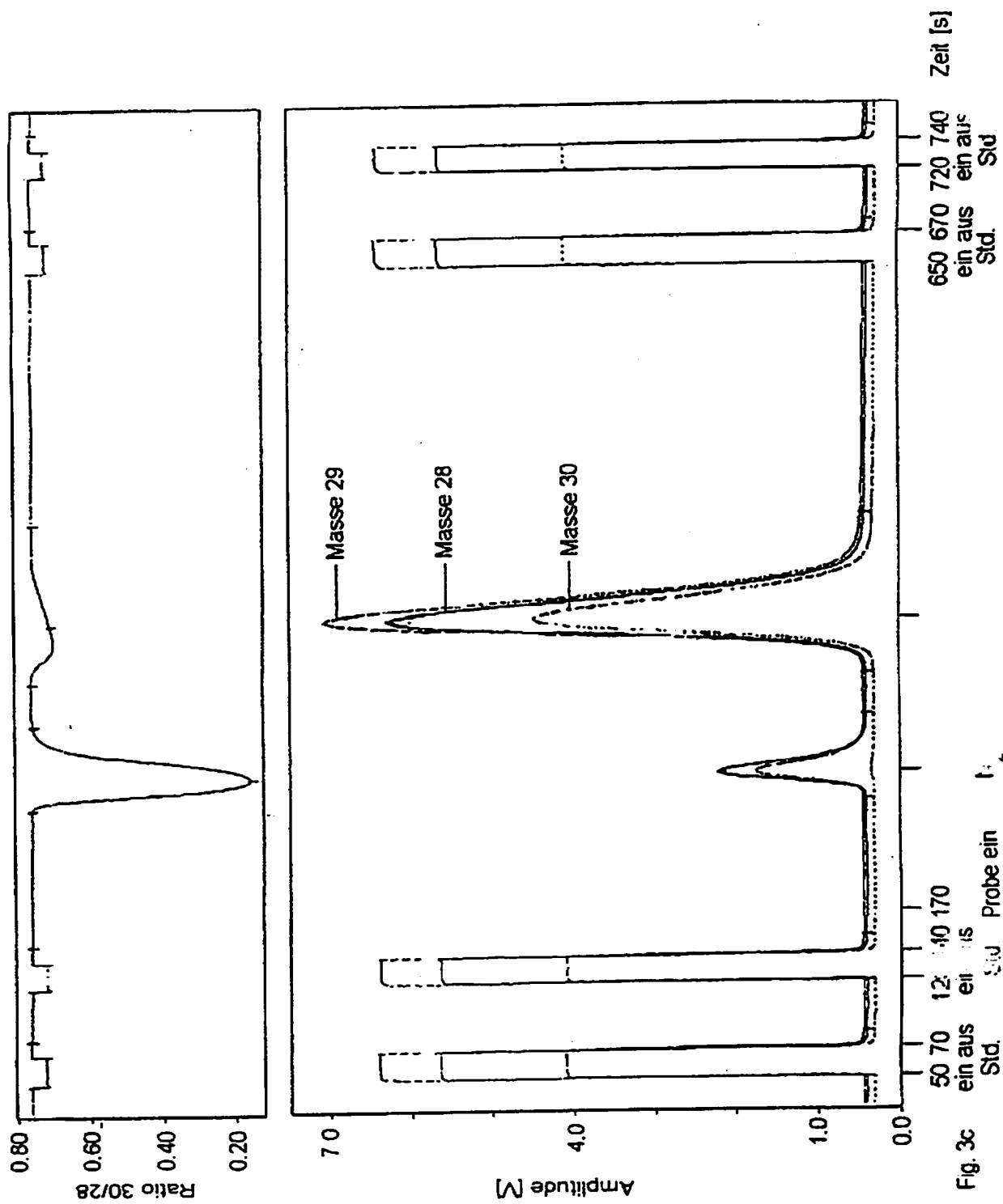


Fig. 3c